



TITLE:

# 非線型応答理論とエントロピー生成(非平衡系統計力学の基礎研究懇話会-久保セミナー第1回-,研究会報告)

AUTHOR(S):

一柳, 正和

---

CITATION:

一柳, 正和. 非線型応答理論とエントロピー生成(非平衡系統計力学の基礎研究懇話会-久保セミナー第1回-,研究会報告). 物性研究 1987, 48(6): 694-699

ISSUE DATE:

1987-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92817>

RIGHT:

のように求まり、たとえばスピン帯磁率の虚数部  $\chi''_s$  に  $\omega$  を掛けたものが吸収をあらわす [(2) 式! ] という事が (14), (15) から直ちに分るだろう。(16) は勿論、分散を与えるのである。

同様の事は円偏光についても行うことができ、<sup>6)</sup> 施光性とかファラデー効果とかの出発点の表式を、何の不定性をも伴うことなく書き下すことができる。

#### § 4. まとめ

以上のような訳であるから、序に述べた問題点のうちの幾つかは解け、幾つかは依然として残ったのであろう。線形応答理論と一口に言うけれども、このように観ることもできるのである。フォトンがブラウン運動をする、と言えは何やら奇妙に聞えるであろうが、有用な視点であると思う。興味を持たれた方は文献を挙げておいたので、詳細は参照されよ。

#### 参 考 文 献

- 1) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957) 570.
- 2) N. G. van Kampen: Phys. Norv. 5 (1971) 279.
- 3) Y. Toyozawa: 物性論研究 [2] 5 (1959) 319.
- 4) N. Hashitsume and F. Shibata: Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 69 (1980) 55.
- 5) F. Shibata, Y. Hamano and N. Hashitsume: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2166.
- 6) F. Shibata, Y. Hamano and N. Hashitsume: ibid., 2822.

### 非線型応答理論とエントロピー生成

阪大・工 一 柳 正 和

#### § 1. 非線形応答理論

50年代に線形応答理論<sup>1)</sup>が確立され、揺動散逸定理が完結してから30年を経過した。一方、非線型不可逆過程は、Prigogineの変分原理によって解析することができた。統計力学の立場から、Prigogineの変分原理を基礎づけることはまだ完成していないように思われる。この意味で、Kubo理論を非線型応答まで含めるように発展させることは興味あることにちがいない。van Kampenの批判にある程度答える上でも、非線型応答の理論を展開する必要があるように思われる。

非線型応答理論の要点<sup>2)</sup>は、次の通りである。外力  $V(t)$  の作用している物理系の密度行列

$\rho(t)$  の方程式は,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) + i [H + V(t), \rho(t)] = 0 \quad (1)$$

である。 $V(t)$  としては, 次の様な形式をとることとする:

$$V(t) = - \sum A_j \cdot F_j(t) \quad (2)$$

但し,  $A_j$  は外力  $F_j(t)$  に couple する系の物理量である。 $H$  は系の Hamiltonian である。

Kubo は, (1) 式を  $\rho(t) = \rho_c + \Delta\rho(t)$  として解いたが, ここでは, 次の形式が有効であることを示す:

$$\rho(t) = \exp \{ \beta [\Psi - H + \Phi(t)] \} \quad (3)$$

但し,  $\Psi$  は,  $\rho(t)$  の規格化定数である。(3) 式に現れた演算子  $\Phi(t)$  は, 次の方程式の解である:

$$\frac{d}{dt} \Phi(t) + i [H + V(t), \Phi(t) - H] = 0. \quad (4)$$

(4) 式は, von Neumann 方程式(1)と同等なものであり, その一般解は

$$\Phi(t) = \sum \int_{-\infty}^t dt' U(t, t') j_k F_k(t') U^\dagger(t, t'), \quad (5)$$

$$j_k = i [H, A_k], \quad (6)$$

と書かれる。但し,  $U(t, t')$  は次の方程式の解である:

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t, t') = -i \{ H + V(t) \} U(t, t'), \quad (U(t', t') = 1). \quad (7)$$

非平衡系の密度行列を(3)のように Gibbs 型として導入することは, 非平衡系の統計集団を導入することと同等である。しかし, ここで次の点は注目してよい。非平衡状態が外力  $V(t)$  だけによってひき起されているとすると, 系の dynamics は, 全 Hamiltonian,  $H + V(t)$ , に支配されるが, 統計集団の方は,  $H - \Phi(t)$  なる新しい演算子によって決定されている。この点は, 線型応答理論に対比される内容である。即, 線型応答理論では, 平衡からのはずれを決定するのも統計集団を決定するのも, 系の Hamiltonian であった。

また, (3) 式の様子,  $\Phi(t)$  を導入することは,  $\rho(t \rightarrow -\infty) = \rho_c = \exp \{ \beta [\Psi - H] \}$  とする限り, 一意的に定まるものである。

## § 2. Fluctuation-Dissipation Theorem

$\rho(t)$  が (3) 式の形式の解であることの直接の帰結として、次のような定理を得ることができた。ここでの理論の枠組は、次のような二種類の Fluxes を定義したものとなっている。

$$j_k = i [H, A_k] \quad (\text{intrinsic})$$

$$\hat{j}_k(t) = i [\Phi(t), A_k] \quad (\text{extrinsic}) \quad (8)$$

これらの Fluxes はどちらも非線型応答としての巨視的 Fluxes を与える。即

$$J_k^{(M)}(t) = \text{Tr } \rho(t) j_k = \text{Tr } \rho(t) \hat{j}_k(t) \quad (9)$$

二番目の等号は、恒等式

$$[\rho(t), H - \Phi(t)] = 0 \quad (10)$$

からの直接の帰結である。(5) 式を (9) 式に用いると

$$\begin{aligned} \text{Tr } \rho(t) \hat{j}_k(t) &= \sum_i \int_{-\infty}^t dt' \text{Tr } \rho(t) \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda \hat{H}(t)} [j_k - \hat{j}_k(t)] e^{-\lambda \hat{H}(t)} \\ &\quad \times U(t, t') j_i \cdot F_i(t') U^\dagger(t, t'), \end{aligned} \quad (11)$$

と書ける。従って、(9) 式は、FD Theorem の新しい形式であり、nonlinear FD Theorem である。

## § 3. 不可逆性の現れ方

von Neumann 方程式の解は、unitary な時間発展を示すものであり、このことから、応答理論での不可逆性の現れ方が議論されたことがあった。実際、系の entropy  $S$  を  $-\text{Tr } \rho(t) \ln \rho(t)$  ( $k_B \equiv 1$ ) と同定できるとすると、この  $S$  は時間によらない。通常、このことから、「応答理論での、entropy 生成はどうなっているのか」という質問がなされてきた。しかし、よくよく考えてみると、応答理論の内部構造は、次のようになっていることに気づく。丁度 (9) 式の FD Theorem に対応して、二種類の entropy 生成が存在する：

$$\left( \frac{\partial S}{\partial t} \right)_{\text{ex}} = -\beta \text{Tr } V(t) \frac{d}{dt} \rho(t), \quad (12)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial t} \right)_{\text{in}} = -\beta \text{Tr } \Phi(t) \frac{d}{dt} \rho(t). \quad (13)$$

(9)式より,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\text{ex}} + \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\text{in}} = 0 \quad (14)$$

となることが知れる。ここで intrinsic な部分  $(dS/dt)_{\text{in}}$  は, 相対エントロピー

$$AS(t) = -\text{Tr } \rho(t) \{ \ln \rho(t) - \ln \rho_e \} \quad (15)$$

の時間微分に等しい:

$$(dS/dt)_{\text{in}} = d(AS(t))/dt. \quad (16)$$

(14)式は, 応答理論での不可逆性の現れ方を示す重要な結果であり, FD Theorem の一つの側面とみることができる。即, von Neumann 方程式から出発する応答理論は, 系の内部に生起する intrinsic process による entropy 生成  $(dS/dt)_{\text{in}}$  (これは, 非負な数値) と丁度釣り合うだけの entropy の減少  $(dS/dt)_{\text{ex}}$  を外物の作用でつくりだすとみなすことになる。intrinsic process に起因する部分が, 熱の不可逆的発生へと転化する要因なのである。

(3)式によって導入される新しい演算子 (相対 Hamiltonian と呼ぶことにする)  $\Phi(t)$  は, 以上のような重要な内容を示す。

#### § 4. Onsager の相反関係

非線型不可逆過程における Onsager の相反関係はどのようなものであろうか。線型不可逆過程の場合には, Onsager の相反関係は, 丁度 fluxes に対する potential 条件になっているが, 非線型過程においても同様の論理構造になることが示せる。

まず, 次の式が成り立つことはすぐに示せる:

$$\frac{\delta \rho(t+\tau)}{\delta F_j(t)} = U(t+\tau, t) [i\rho(t), A_j] U^\dagger(t+\tau, t). \quad (17)$$

左辺は, 汎函数微分を意味する。そこで, 次の平均値を考える

$$\alpha_k(t) = \text{Tr } \rho(t) A_k. \quad (18)$$

(17)式を用いて

$$\begin{aligned} \frac{\delta \alpha_k(t+\tau)}{\delta F_j(t)} &= \text{Tr} [i\rho(t), A_j] U^\dagger(t+\tau, t) A_k U(t+\tau, t) \\ &= -\text{Tr} [i\rho(t+\tau), A_k] U(t+\tau, t) A_j U^\dagger(t+\tau, t) \end{aligned} \quad (19)$$

$$= - \frac{\delta \alpha_j(t)}{\delta F_k(t+\tau)} \quad (19)$$

を得る。そこで、定常性を仮定すると(19)式は、次のように書ける：

$$\frac{\delta \alpha_k(t+\tau)}{\delta F_j(t)} = - \frac{\delta \alpha_j(t-\tau)}{\delta F_k(t)} \quad (20)$$

(19)式の右辺で、 $t \rightarrow t - \tau$  とすればよい)

(20)式を  $\tau$  で微分すれば、

$$\frac{\delta J_k^{(M)}(t+\tau)}{\delta F_j(t)} = \frac{\delta J_j^{(M)}(t-\tau)}{\delta F_k(t)} = \epsilon_j \epsilon_k \frac{\delta J_j^{(M)}(t+\tau)}{\delta F_k(t)}. \quad (21)$$

但、 $\epsilon_j$  は時間反転の parity である。(21)式が、非線型不可逆過程の Onsager の相反関係である。このような一般化式は、すでに 51 年に、H. Takahashi によって示されていたものと一致する。

仮に、parity  $\epsilon_j$  が全て同符号のもののみに限定するならば、(21)式は、線型過程におけると同様、fluxes に対する potential 条件になっている。このことを、次のように書く：

$$J_k^{(M)}(t) = \delta \Psi [F] / \delta F_k(t) \quad (22)$$

$\Psi [F]$  は、 $F_j(t)$  を独立変数とする函数である。

## § 5. Prigogine の変分原理<sup>3)</sup>

(22)式は、次の変分原理と同等である：

$$\delta \{ \Psi [F] - \sum J_j^{(M)}(t) F_j(t) \} = 0, \quad (\delta J = 0, \delta F \neq 0). \quad (23)$$

この式で

$$\sigma [J, F] = \sum J_j^{(M)}(t) F_j(t) \quad (24)$$

は、entropy 生成である。従って、変分原理(23)は、Onsager の変分原理に対応するものである。汎函数  $\Psi [F]$  を第二種の散逸函数とよぶことにする。

最近 H. Nakano<sup>4)</sup> は、 $\Psi [F]$  を用いて、prigogine 達の evolution criterion が

$$\frac{d \Psi [F]}{d t} \leq 0 \quad (25)$$

と表わされることを示した。ここでの理論は、従って、汎函数  $\Psi [F]$  の存在条件を微視的統計力学的に示すことを目的としたものであった。

## 文 献

- 1) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 570.  
H. Nakano: Prog. Theor. Phys. **15** (1956) 77; **17** (1957) 145.
- 2) M. Ichiyanagi: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 2963; Prog. Theor. Phys. **76** (1986) 37.
- 3) I. Prigogine: 「構造・安定性・ゆらぎ」 (松本・竹山訳, みすず書房)
- 4) H. Nakano: Prog. Theor. Phys.

## 非平衡熱力学と非平衡統計アンサンブル

イリノイ大物理(東工大・理) 北 原 和 夫

## I. 序 論

非平衡熱力学を構成する際の基本的仮定は局所的な部分系における状態変化に対して平衡熱力学における関係式がなりたつとすることである。系内に対流が存在する場合は、この部分系は流れに乗って動くわけであるから熱力学の量の時間変化はいわゆる Lagrange 微分として解釈するのが自然である。一方、非平衡熱力学に対応して、局所平衡分布から出発する非平衡統計アンサンブルの理論が Zubarev<sup>1)</sup>によって定式化されている。この Zubarev の理論における部分系として、Zubarev 流に空間に固定した部分系でなく、流れに乗って動いている質量要素をとると、非平衡熱力学との対応がうまくなることを示す。勿論、通常の線形応答理論においては、対流速場  $\vec{u}$  は 0 の極限で考えるので、重要な問題ではないが、一定の流れのある定常状態における場合などで問題となるであろう。

## II. 非平衡熱力学

非平衡熱力学は Gibbs-Duhem の関係式

$$SdT = Vdp - \sum_{\alpha} M_{\alpha} d\mu_{\alpha} \quad (1)$$

$$TS = E + pV - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} M_{\alpha} \quad (2)$$

から出発する。 $M_{\alpha}$  は化学成分  $\alpha$  の質量である。全質量  $M = \sum_{\alpha} M_{\alpha}$  で割って単位質量当りの量  $s = S/M$ ,  $e = E/M$ , および質量密度  $\rho = M/V$ ,  $\rho_{\alpha} = M_{\alpha}/V$  で表現しなおすと

$$\rho s dT = dp - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} d\mu_{\alpha} \quad (3)$$